

南极伊利莎白公主地 250 年来 NO_3^- 浓度变化特征研究*

张明军¹ 任贾文² 李忠勤² 秦大河² 孙俊英² 效存德² 康建成³ 李 军⁴

1. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冻土工程国家重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 兰州 730000; 3. 中国极地研究所, 上海 200129;

4. Antarctic CRC and Australian Antarctic Division, Hobart, 7001, Australia

摘要 利用 1996~1997 年中国首次南极内陆冰盖考察获得的 50 m 雪芯资料, 详细研究了南极伊利莎白公主地 250 年来 NO_3^- 浓度变化特征. 结果表明: 在 250 年尺度上, 本地的 NO_3^- 浓度具有明显的季节变化特征. 250 年来, 伊利莎白公主地 NO_3^- 浓度与太阳活动没有相关关系, 认为本地的 NO_3^- 可能主要来源于中低纬度地区的闪电和极地高空中的各种大气过程, 雪冰中记录的 NO_3^- 浓度可能是其来源、传输路径和沉积过程的综合反映.

关键词 南极 雪芯 NO_3^- 太阳活动 沉积 输送

近年来, 作为第二大生物循环的氮的大气循环受到越来越多的关注. 相对于硫循环而言, 氮在大气中的循环更为复杂^[1]. 截至目前, 大气中氮的氧化物(NO_x)和硝酸(HNO_3)的来源、沉积和分布还没有彻底弄清楚. 中、低纬度地区, 特别是热带地区, 在模拟对流层中 NO_x 和 HNO_3 的浓度时, 需要考虑很多化合物和参数, 使得中、低纬度对流层系统比较复杂, 不利于氮在大气中循环的研究^[1]. 相对而言, 极地地区的大气系统简单得多, 因此, 研究极地地区的大气化学就为全球大气化学的研究提供了宝贵的资料.

极地地区冰芯的研究为更好的理解氮的大气循环提供了非常有用的信息^[2]. 如格陵兰冰芯清楚地表明, 在最近几十年中, 格陵兰南部 NO_3^- 浓度增加了 1 倍, 说明人类活动释放的 NO_x 已经影响到北极地区^[3,4]. 南极冰芯中 NO_3^- 浓度的研究一直是南极冰芯研究的一个热点. 目前关于南极冰芯中 NO_3^- 来源的争论很大, 冰芯中 NO_3^- 的浓度被认为是太阳活动^[5]、高层大气的电子沉降^[6]、热带地区闪

电^[1]等的反映, 尤其是 NO_3^- 浓度与太阳活动的关系, 一直争论不休^[7]. 南极伊利莎白公主地尚未开展过系统的冰川学和气候学调查, 更是南极冰芯研究的空白地区. 为此, 利用 1996~1997 年中国首次南极内陆冰盖考察获得的 50 m 雪芯资料, 本文详细研究了南极伊利莎白公主地 250 年来 NO_3^- 浓度变化特征, 着重探讨 NO_3^- 浓度的季节变化特征和 NO_3^- 浓度与太阳活动的关系, 并结合前人的研究给出南极冰芯中 NO_3^- 记录可能的解释.

1 NO_3^- 的季节变化特征

1996~1997 年中国首次南极内陆冰盖考察期间, 在考察的终点 LGB65 处钻取了两支雪芯^[8]. 两支雪芯的钻孔相距仅约 2 m, 用于本文分析的雪芯长度 51.85 m. 样品的采集、分析测试过程详见文献^[9].

在伊利莎白公主地, 无论是表层雪坑^[9], 还是在研究的 50 m 雪芯范围内(图 1), NO_3^- 浓度都表现出非常明显的季节变化特征. 这种季节变化呈现

2002-10-22 收稿, 2002-12-27 收修改稿

* 中国科学院知识创新工程项目(批准号: KZCX2-303)、科技部国际合作重点项目(批准号: 2001CB711003)、科技部社会公益项目(批准号: 2001DIA50040)和国家自然科学基金(批准号: 49971021, 40071025)资助

E-mail: zhangmj@ns.lzb.ac.cn

夏季出现最大值, 冬季出现最小值, 与海盐离子的季节变化趋势相反. 由于 NO_3^- 的来源广泛, 对 NO_3^- 的季节变化特征至今尚无完满的解释^[9]. 我

们认为, NO_3^- 的季节变化特征可能与其沉降机制有关, 其原因如下:

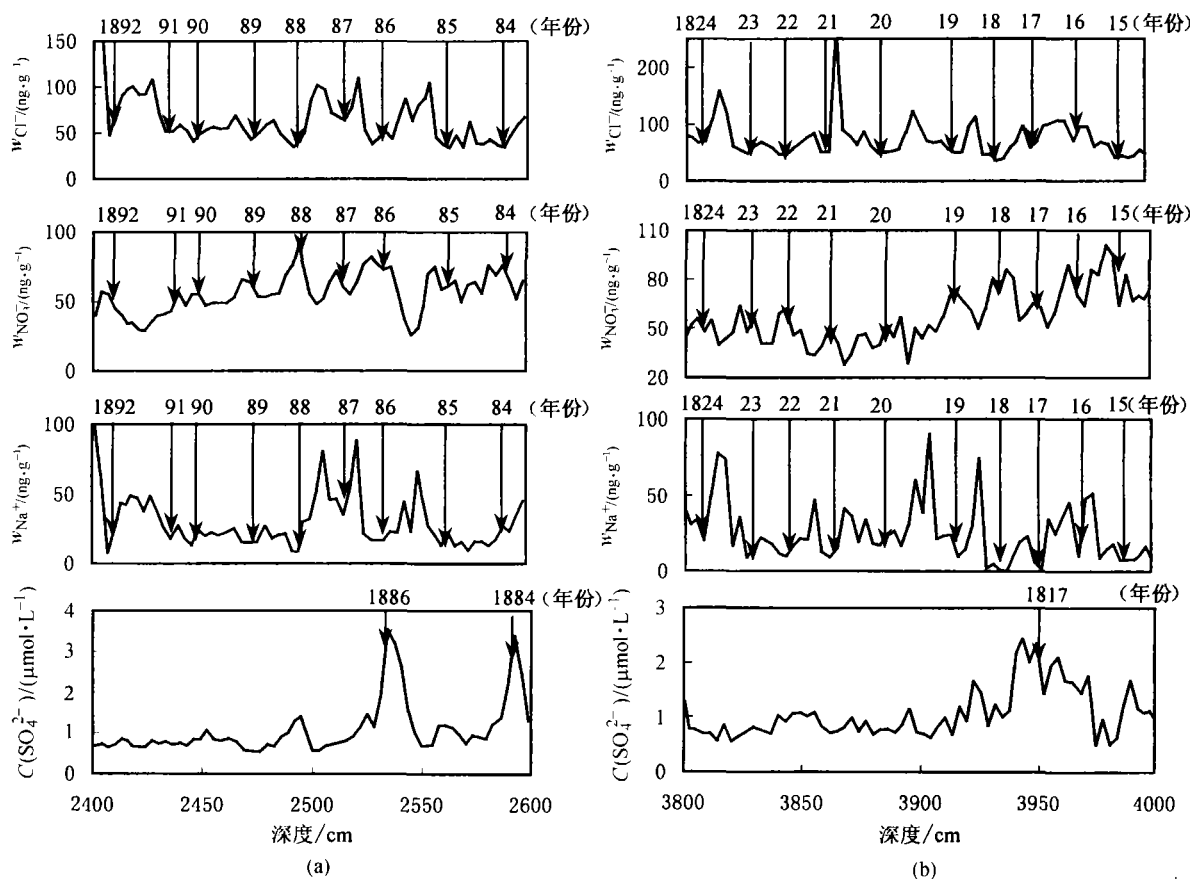


图1 LGB65 雪芯中 w_{Cl^-} , $w_{\text{NO}_3^-}$, w_{Na^+} 和 SO_4^{2-} 浓度剖面

(a) 24~26 m; (b) 38~40 m

虽然目前对 NO_3^- 来源的争论很大, 但模拟结果显示, 南极大陆 NO_3^- 的沉积主要来源于平流层^[10]. 研究表明, 冬季南极地区极地涡旋发育, 存在大规模的下沉气流^[11], 同时, 有研究表明冬季极地平流层云(PSCs)也很盛行(当平流层温度降低到193 K时, H_2O 和 HNO_3 共同凝结形成 Type I 型极地平流层云, 该种平流层云颗粒细小(通常 $<1\text{ mm}$), 主要是三水合硝酸冰, 而 Type II 极地平流层云颗粒较大($>1\text{ mm}$), 主要是水在 188 K 时凝结形成的)^[12, 13]. Wagenbach 等研究认为南极大陆 NO_3^- 的沉降 80% 是由 PSCs 沉降引起的^[10]. 总之, 各种研究表明冬季有利于 NO_3^- 的沉积, 而又因为 NO_x 从平流层沉降到雪层表面的时间大于 4 个月^[2], 因而雪冰中 NO_3^- 浓度在夏季出现最大值, 冬季出现最小值. 同时, 研究表明, 南极冰盖大气气溶胶中

与雪冰中 NO_3^- 浓度出现峰值的时间并不一致(气溶胶中 NO_3^- 的峰值出现在春季)^[14], 我们认为, 这可能就是由于 NO_3^- 的沉降引起的.

2 250 年 NO_3^- 浓度变化特征

图2为 LGB65 雪芯近 250 年来 NO_3^- 浓度变化趋势, 从中可以看出, 250 年来, 伊利莎白公主地 NO_3^- 浓度整体趋势比较平缓, 并没有表现出升高或降低趋势, 说明人类活动对这一地区 NO_3^- 浓度影响非常小. 表1为 NO_3^- 浓度与南极冰盖其他地区 NO_3^- 浓度的比较, 从中可以看出, 伊利莎白公主地 NO_3^- 浓度平均值为 $61\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 最小值和最大值分别为: 10 和 $164\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 这一数值和南极冰盖其他地区 NO_3^- 浓度相当(表1).

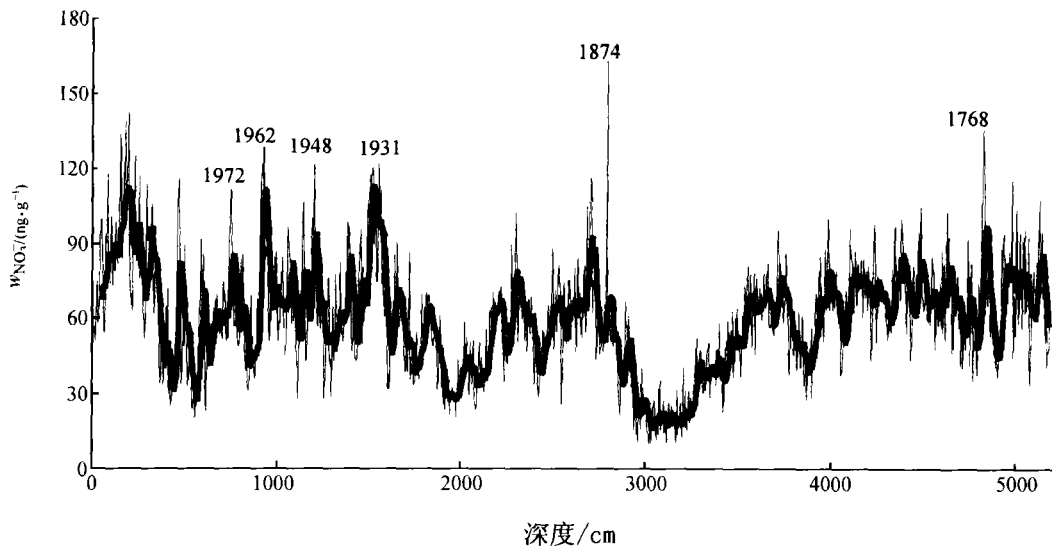


图 2 LGB65 雪芯近 250 年来 NO_3^- 浓度剖面
细实线为实测值, 粗实线为 11 点滑动平均值

表 1 LGB65 雪芯和南极冰盖其他地区雪冰 NO_3^- 浓度的比较

地点	$w_{\text{NO}_3^-}/(\text{ng}\cdot\text{g}^{-1})$	资料来源
LGB65		本研究
平均值	61	
最小值	10	
最大值	164	
DML 雪芯		文献 [15]
平均值	54	
最小值	20	
最大值	170	
南极		文献 [16]
平均值	99	
D80		文献 [17]
平均值	55	

3 分析和讨论

对南极雪冰中 NO_3^- 记录的解释一直存在许多争议,特别是和太阳活动的关系,一直争论不休.如 Zeller 等^[5]发现南极点和东方站两支雪芯近 1200 年来的 NO_3^- 记录与太阳活动具有一定相关性,即在太阳活动较弱时, NO_3^- 出现低值.然而, Legrand 等^[2]对南极点的 PS14 冰芯中 184 年的 NO_3^- 记录进行了谱分析,结果显示 11 年的周期在 80% 的置信度下仍不显著,而且 NO_3^- 的浓度剖面与太阳黑子数存在弱的统计不显著的相关关系,这与 NO_3^- 的浓度变化反映太阳活动的强弱观点相悖.对伊丽莎白公主地 250 年来 NO_3^- 浓度进行功率谱分析,结果显示(图 3),只有 50 年的周期通过 95% 置信度的检验,11 年的周期基本上看不出来.同

时,选用太阳黑子周期长度作为表征太阳活动的参数(太阳黑子周期长度指示太阳活动强弱的依据是:太阳活动越强其周期黑子长度越短,太阳活动越弱其黑子周期长度越长^[18]),比较近 250 年来伊丽莎白公主地 NO_3^- 浓度与太阳黑子周期长度(图 4),结

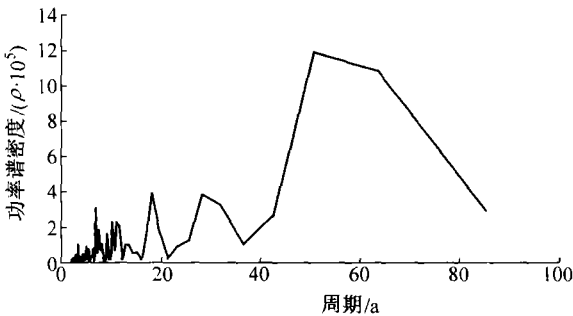


图 3 近 250 年来 LGB65 雪芯 NO_3^- 浓度变化的功率谱分析

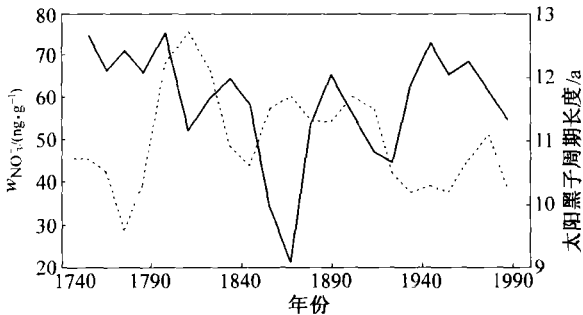


图 4 近 250 年来 LGB65 雪芯 NO_3^- 浓度
与太阳黑子周期长度的长期变化曲线
实线为 NO_3^- 浓度 11 a 平均值; 虚线为太阳黑子周期长度

果显示,两者没有显著的相关关系.因此,我们认为,250年来,伊利莎白公主地 NO_3^- 浓度与太阳活动不存在相关关系.

对南极雪冰中 NO_3^- 浓度的峰值,认为是各种偶然事件的影响,如质子事件,火山活动,核实验等.如 Dreschhoff 等^[19]报道在南极粒雪芯中可以检测到3次大的质子事件(1972年8月;1946年7月;1928年7月).值得一提的是在 LGB65 雪芯中,在1972年、1948年和1931年 NO_3^- 浓度分别出现了峰值(图2),同样,1962年也出现了峰值.考虑到受定年精度和 NO_x 传输时间等的影响,伊利莎白公主地雪冰中1972年、1948年和1931年 NO_3^- 浓度的峰值可能是受3次大的质子事件影响的结果,而1962年的峰值可能受1961年核实验的影响.对于火山对 NO_3^- 浓度的影响,Kyle 等^[20]报道在 Vostok 和 Byrd 冰芯中含大量火山灰的层位具有相对较高的 NO_3^- 浓度,而 Legrand 等则发现南极点有火山影响的层位中 nssSO_4^{2-} 浓度的升高与 NO_3^- 的降低是同步的^[2].从图1中可以看出,伊利莎白公主地雪冰中 nssSO_4^{2-} 浓度的峰值似乎与 NO_3^- 的降低是同步的,特别是1886年的 Tarawera 火山,使 NO_3^- 浓度明显下降.当然,由于受定年精度和数据精度的限制,各种偶然事件对伊利莎白公主地雪冰中 NO_3^- 浓度的影响还需进一步的确证.如1874年和1768年 NO_3^- 浓度出现了明显的峰值,但其代表意义还需进一步的研究.

尽管各种偶然事件如质子事件,火山活动,核实验等都可能对南极雪冰中的 NO_3^- 浓度产生影响,但这些偶然事件只是对南极雪冰中 NO_3^- 浓度的峰值产生影响.南极雪冰中 NO_3^- 的本底主要源于大气圈中 HNO_3 的沉积,而大气中的 HNO_3 和 NO_3^- 是由氮氧化物(NO_x)经过一系列气相和非均相反应产生的.全球范围内 NO_x 主要源于地面来源(化石燃料燃烧、生物体燃烧和土壤微生物过程)、对流层来源(闪电和 NH_3 的氧化)和中高层大气来源(平流层 N_2O 的分解等)^[21].在地面来源中,化石燃料的燃烧主要集中在北纬 $40^\circ\text{N}\sim 50^\circ\text{N}$,因此,生物体的燃烧和土壤微生物释放可能是南半球 NO_x 的主要来源.南极冰盖因远离大陆,加之受大气环流的影响,地面来源的 NO_x 对南极冰盖雪冰中 NO_3^- 的贡献不大,如 Legrand 等根据南极点雪芯中 NO_3^- 浓度的变化推测地面来源对南极 NO_3^- 的贡献最多

为21%^[2].闪电是在对流层产生 NO_x 的主要来源,主要产生在热带地区,但是由于热带对流层的空气上升, NO_x 的传输也在平流层发生.基于模拟结果,Legrand 等认为热带地区对流层闪电对南极雪冰中的 NO_3^- 的贡献为30%~50%^[2].虽然在中上部大气圈中有许多 NO_x 的来源,但模拟结果显示,大多数来源对对流层上部 NO_3^- 的浓度没有显著的影响^[2, 22].然而,秦大河通过对南极冰盖大范围雪样中 NO_3^- 的分析,提出南极冰盖高层大气的电子沉降对雪冰内 NO_3^- 有重要贡献^[6].综观各种关于 NO_3^- 来源的研究,我们认为对流层闪电和极地高空中的各种大气过程可能是南极雪冰中 NO_3^- 本底的主要来源.热带地区对流层闪电来源的 NO_3^- 具有远距离高空传输的特点,而无论是热带地区对流层闪电来源的 NO_3^- ,还是极地高空中的各种大气过程来源的 NO_3^- 都要经过从平流层进入对流层的沉降过程,因而,南极雪冰中记录的 NO_3^- 浓度可能是其来源、传输路径和沉积过程的综合反映.因此,只有对南极雪冰中的 NO_3^- 的来源、传输路径和沉积过程进行综合研究,才有可能揭示雪冰中 NO_3^- 浓度的环境意义.

4 结语

通过对首次南极内陆冰盖考察获得的50m雪芯的 NO_3^- 资料的详细研究,得到以下结论:在250年尺度上,伊利莎白公主地的 NO_3^- 浓度具有明显的季节变化特征,并且这种季节变化特征可能与其沉降机制有关.250年来,伊利莎白公主地 NO_3^- 浓度与太阳活动没有相关关系,综合研究表明,本地的 NO_3^- 可能主要来源于中低纬度地区的闪电和极地高空中的各种大气过程,雪冰中记录的 NO_3^- 浓度可能是其来源、传输路径和沉积过程的综合反映.然而,要对这一地区雪冰中记录的 NO_3^- 浓度做出精确的解释还需雪冰中不同时空尺度的 NO_3^- 浓度数据,所幸随着由中国参加的国际横穿南极科学考察计划(ITASE)的实现,我国已经成功地组织了第二次和第三次南极内陆冰盖科学考察,并获得了3支浅冰芯^[23],相信随着研究工作的深入,一定能为彻底弄清楚这一地区乃至整个南极冰盖的氮循环提供有利的证据.

致谢 样品分析中,阴离子由皇翠兰测定,阳

离子由王晓香测定, $\delta^{18}\text{O}$ 由孙维贞测定, 特此致谢; 同时, 感谢杨保博士提供太阳黑子周期长度数据.

参 考 文 献

- 1 Legrand M R, et al. Relative contribution of tropospheric and stratospheric sources to nitrate in Antarctic snow. *Tellus*, 1986, 38B: 236
- 2 Legrand M R, et al. Origins and variations of nitrate in south polar precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 1990, 95 (D4): 3493
- 3 Mayewski P A, et al. Sulfate and nitrate concentrations from a south Greenland ice core. *Science*, 1986, 232: 975
- 4 Mayewski P A, et al. An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate. *Nature*, 1990, 346: 554
- 5 Zeller E J, et al. Nitrate ion in Antarctic firn as a marker for solar activity. *Geophysical Research Letter*, 1981, 8 (8): 895
- 6 Qin D H, et al. The distribution of nitrate content in the surface snow of the Antarctic ice sheet along the route of the 1990 International Trans-Antarctica Expedition. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97 (A5): 6277
- 7 Palmer A S. Ice-core evidence for a small solar-source of atmospheric nitrate. *Geophysical Research Letter*, 2001, 28 (10): 1953
- 8 康建成, 等. 中山站至内陆 330 公里冰川学剖面考察. *极地研究*, 1997, 9 (3): 238
- 9 Li Z Q, et al. Primary research on the seasonal variations of $\delta^{18}\text{O}$, Cl^- , NO_3^- , Na^+ and Ca^{2+} in the snow and firn recovered from Princess Elizabeth Land, Antarctica. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44 (24): 2270
- 10 Wagenbach D, et al. Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103 (D9): 11007
- 11 Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. *Nature*, 1990, 347: 347
- 12 Fahey D W, et al. Observation of denitrification and dehydration in the winter polar stratospheres. *Nature*, 1990, 344: 321
- 13 Salawitch R J, et al. Denitrification in the Antarctic stratosphere. *Nature*, 1989, 339: 525
- 14 Savoie D L, et al. Nitrogen and sulfur species in Antarctic aerosols at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1993, 17: 95
- 15 Isaksson E, et al. A high-altitude snow chemistry records from Amundsenisen, Droning Maud Land, Antarctica. *Journal of Glaciology*, 2001, 47 (158): 489
- 16 Whitlow S, et al. A comparison of major chemical species seasonal concentration at the South Pole and Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 1992, 26 (11): 2045
- 17 Legrand M R, et al. Formation of HCl in the Antarctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93: 7153
- 18 Friis-Christensen E, et al. Length of the solar cycle: An indicator of solar activity closely associated with climate. *Science*, 1991, 254: 698
- 19 Dreschhoff G A M, et al. Major solar flares and long-term variability in Antarctic ice cores. *Advance in Space Research*, 1993, 13 (9): 443
- 20 Kyle P, et al. The volcanic record of Antarctic ice cores: Preliminary results and potential for future investigation. *Annals of Glaciology*, 1982, 3: 172
- 21 Lee D S, et al. Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties. *Atmospheric Environment*, 1997, 31 (12): 1735
- 22 Legrand M R, et al. A model study of the stratospheric budget of odd nitrogen, including effects of solar cycle variations. *Tellus*, 1989, 41B: 413
- 23 Qin D H, et al. Primary results of glaciological study along a 1100km transect from Zhongshan Station to Dome A, East Antarctic ice sheet. *Annals of Glaciology*, 2000, 31: 198